

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-235880

(43)Date of publication of application : 18.09.1990

(51)Int.Cl. C07D307/33  
// B01J 23/46  
B01J 31/24  
C07B 61/00  
C07D307/60

(21)Application number : 01-055034 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 09.03.1989 (72)Inventor : MIYAZAWA CHIHIRO  
TAKAHASHI KAZUNARI  
KAMEO HIROSHI

### (54) PRODUCTION OF LACTONE

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a lactone with improved yield by hydrogenation, in the presence of a ruthenium catalyst, of raw materials including saturated dicarboxylic acid, its anhydride with unsaturated dicarboxylic acid etc. each reduced to an amount not more than a specified value in a recycling manner for said raw materials without causing catalyst activity.

**CONSTITUTION:** The content of the unsaturated dicarboxylic acid etc. contained in raw materials including saturated carboxylic acid, its anhydride and/or saturated dicarboxylic acid ester

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-235880

⑬ Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月18日

C 07 D 307/33  
// B 01 J 23/46  
31/24  
C 07 B 61/00  
C 07 D 307/60

3 0 0

E

8017-4G

7822-4C

7822-4C

C 07 D 307/32

F

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ラクトン類の製法

⑯ 特 願 平1-55034

⑰ 出 願 平1(1989)3月9日

⑱ 発 明 者 宮 澤 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑳ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

㉑ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の製法

2 特許請求の範囲

(1) 飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルからなる原料物質をルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、反応に供与する原料物質に対する不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物及び／又は不飽和ジカルボン酸エステルの含有量を0.4重量％以下とすることを特徴とするラクトン類の製法。

(2) 不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物及び／又は不飽和ジカルボン酸エステルを、パラジウム触媒の存在下、液相で水素と反応させて得た飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルを原料物質として反応に供与することを特徴とする請求項第1項に記載のラクトン類の製法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製法に関するものである。

詳しくは、飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来の技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-8947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等の固体触媒を使用し、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米

国特許3957827号には、 $[RuXn(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485248号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。更に本出願人はさきに、触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及び  $pK_a$  値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特願昭62-157321号)。

(発明が解決しようとする課題)

上記のニッケル系触媒、コバルト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の触媒を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題点がある。また前記米国特許記載の $[RuXn(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム触媒を使用する方法は、反応条件が比較的温和である反面、触媒活性がやや低水準で、触媒寿命が短く、また反応装置の腐蝕の問題がある。

和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物及び／又は不飽和ジカルボン酸エステル等の不飽和化合物に起因していること、及び触媒の活性低下を回避するためには、反応に供与する原料物質中に存在する不飽和ジカルボン酸類の量を特定割合以下とすればよいことを見出し本発明を完成した。即ち、本発明の要旨は、飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルからなる原料物質をルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、反応に供与する原料物質に対する不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物及び／又は不飽和ジカルボン酸エステルの含有量を0.4重量%以下とすることを特徴とするラクトン類の製法に存する。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明におけるラクトン類の原料物質としては、炭素数3~7の飽和ジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のエステル(以下飽和ジカルボン酸類という)が挙げられ、エステルとしては低級

一方、前記ルテニウム、有機ホスフィン及び  $pK_a$  値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒は活性が高く安定であるので、少量の使用で反応を良好に進行させることができ、しかも反応混合物からラクトンを留去する際に分解せずに残留するため、そのまま次の反応に循環使用し得る利点がある。しかし本触媒を循環して使用していると、触媒活性が極端に低下する場合がある。

本発明は、上記ルテニウム系触媒の使用によるこの問題点を解決し、飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルから、工業的に有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルを原料物質とし、上記ルテニウム系触媒を使用して水素化する方法について検討を重ねた結果、触媒の活性低下が、原料物質中に含有される不飽

アルキルエステルが望ましい。具体的には例えば、コハク酸、無水コハク酸、コハク酸-ジ-n-ブチル等が挙げられる。

これ等の飽和ジカルボン酸類は、通常それ等の不飽和化合物、即ち不飽和ジカルボン酸類、それ等の無水物、もしくはそれ等のエステル(以下不飽和ジカルボン酸類という)を、水素添加することによって製造されるが、その反応生成物中には、未反応の不飽和ジカルボン酸類が少量含有されている。例えば $\gamma$ -ブチロラクトンの原料となる無水コハク酸は、通常無水マレイン酸の水素添加によって製造されるが、その中には少量の無水マレイン酸が含まれている。

本発明方法においては、飽和ジカルボン酸類からなる原料物質をルテニウム系触媒を使用して液相で水素化する際、該原料物質に対する不飽和ジカルボン酸類の含有量を、0.4重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、更に好ましくは0.2重量%以下に保持することが必須の要件である。このためには、原料飽和ジカルボン酸類中に含まれる不

飽和ジカルボン酸類の含有量を予め除去しておくことが必要である。

飽和ジカルボン酸類中の不飽和ジカルボン酸類を除去するには、不飽和ジカルボン酸類を、パラジウム、ニッケル、コバルト等の還元触媒の存在下、気相又は液相で水素と充分に接触させて水素添加を行なう方法、あるいは飽和ジカルボン酸類をγ-ブチロラクトンのような溶媒によって再結晶する方法等が採用される。

本発明における触媒としては、以下に示す(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が挙げられ、場合により中性配位子を含有していてもよい。

(イ)ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸

化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル、好ましくは0.001~10ミリモルである。

(ロ)有機ホスフィン：

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアリールホスフィン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウ

ム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、燐酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ燐酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコントングステン酸、ポリケイ酸、フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~

1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

本発明のルテニウム系触媒は、上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により中性配位子を含有することができる。中性配位子としては、エチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニト

メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸 n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；シクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチル燐酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロ

ロメタン等の含窒素化合物、二酸化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、o,o'-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含燐化合物が挙げられる。

本発明の方法は、反応原料あるいは反応生成物自体を溶媒とすることもできるが、これ等以外の溶媒を使用してもよい。このような溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；

ラクトン等のラクトン類；テトラグライム、18-クラウン-6等のポリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

本発明の方法により水素化反応を行なうには、反応容器に、前記の原料物質、触媒成分及び所望により他の溶媒を装入し、これに水素を導入する。水素は、窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性なガスで希釈されたものであってもよい。反応系内の水素分圧は、通常0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>の範囲内から選択され、反応温度は50~250℃から選ばれる。反応は回分方式あるいは連続方式で実施することができる。

反応終了後、反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離手段により、目的物であるラクトン類を得ることができる。蒸留残渣は触媒成分として反応系に循環使用される。

#### (実施例)

以下本発明を実施例及び参考例について更に詳

細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

500 mlの撹拌攪拌オートクレープに、無水マレイン酸 240 g、 $\gamma$ -ブチロラクトン(溶媒) 57 g及び 0.5% Pd/ $Al_2O_3$ (触媒) 3 gを仕込み、温度 90℃、水素圧力 8 kg/cm<sup>2</sup>で2時間15分間水素化反応を行なった。反応終了後、触媒を濾去した反応生成液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、生成液中の無水コハク酸の濃度は80重量%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの濃度は19.8重量%、無水マレイン酸の濃度は0.3重量%であった。よって原料物質に対する無水マレイン酸は0.37重量%であった。

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラクトンの製造：

500 mlの撹拌攪拌オートクレープに、予め調製したルテニウムアセチルアセトナート 0.09重量%、トリオクチルホスフィン 0.84重量%、p-トルエン

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラクトンの製造：

上記(イ)で得られた生成液を使用し、実施例 1の(ロ)と全く同様に水素化処理して $\gamma$ -ブチロラクトンを製造し、実施例 1の(ロ)と同様にして、比活性を算出した。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 3

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

無水マレイン酸を、実施例 2の(イ)と全く同様にして水素化処理を行なった後、120℃に昇温して更に1時間保持した。反応終了後、触媒を濾去し、生成液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、生成液中の無水マレイン酸の濃度は0.005重量%以下であった。原料物質に対する無水マレイン酸は0.005重量%以下であった。

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラクトンの製造：

上記(イ)で得られた生成液を使用し、実施例 1の(ロ)と全く同様に水素化処理して $\gamma$ -ブチロラ

スルホン酸 0.36重量%及びトリエチレングリコールジメチルエーテル 98.71重量%からなる触媒液 218.75 gと、上記(イ)で得られた生成液 31.25 gとを仕込み、水素圧 40 kg/cm<sup>2</sup>、温度 200℃で水素化反応を行なった。

反応初期の原料濃度の変化から速度定数 A を算出し、また原料中の無水マレイン酸の濃度が 0 の場合の速度定数 B を算出し、これ等の値から、次式により比活性を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{比活性} = \frac{\text{速度定数 A}}{\text{速度定数 B}} \times 100$$

#### 実施例 2

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

実施例 1(イ)の無水コハク酸の製造例における水素化時間を2時間30分とした以外は、実施例 1の(イ)と全く同様の処理を行なった。反応終了後、触媒を濾去し、生成液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、生成液中の無水マレイン酸の濃度は0.2重量%であった。原料物質に対する無水マレイン酸は0.25重量%であった。

クトンを製造し、実施例 1の(ロ)と同様にして、比活性を算出した。結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

無水マレイン酸を、実施例 2の(イ)と全く同様にして水素化処理を行なった後、触媒を濾去し、生成液に $\gamma$ -ブチロラクトンを添加して、液中の無水コハク酸の濃度を50重量%に希釈し、次いで 80℃に加熱して無水コハク酸を完全に溶解した後、40℃に冷却して析出した無水コハク酸の結晶を濾取した。この結晶を乾燥し、 $\gamma$ -ブチロラクトンに溶解して80重量%の無水コハク酸を含む $\gamma$ -ブチロラクトン溶液を調製した。この溶液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、溶液中の無水コハク酸の濃度は80.01重量%、 $\gamma$ -ブチロラクトンの濃度は19.89重量%、無水マレイン酸の濃度は0.1重量%であった。原料物質に対する無水マレイン酸は0.12重量%であった。

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラ

クトンの製造：

上記(イ)で得られた溶液(無水マレイン酸を0.1重量%含有)を使用し、実施例1の(ロ)と全く同様に水素化処理して $\gamma$ -ブチロラク톤を製造し、実施例1の(ロ)と同様にして、比活性を算出した。結果を表1に示す。

#### 比較例1

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

実施例1(イ)の無水コハク酸の製造例における水素化時間を2時間とした以外は、実施例1の(イ)と全く同様の処理を行なった。反応終了後、触媒を濾去し、生成液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、生成液中の無水マレイン酸の濃度は0.4重量%であった。原料物質に対する無水マレイン酸は0.50重量%であった。

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラク톤の製造：

上記(イ)で得られた生成液を使用し、実施例1の(ロ)と全く同様に水素化処理して $\gamma$ -ブチロラ

クトンを製造し、実施例1の(ロ)と同様にして、比活性を算出した。結果を表1に示す。

#### 比較例2

(イ)無水マレイン酸の水素化による無水コハク酸の製造：

実施例1(イ)の無水コハク酸の製造例における水素化時間を1.5時間とした以外は、実施例1の(イ)と全く同様の処理を行なった。反応終了後、触媒を濾去し、生成液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、生成液中の無水マレイン酸の濃度は0.8重量%であった。原料物質に対する無水マレイン酸は1.00重量%であった。

(ロ)無水コハク酸の水素化による $\gamma$ -ブチロラク톤の製造：

上記(イ)で得られた生成液を使用し、実施例1の(ロ)と全く同様に水素化処理して $\gamma$ -ブチロラク톤を製造し、実施例1の(ロ)と同様にして、比活性を算出した。結果を表1に示す。

表 1

	原料物質に対する CML含量(重量%)	比活性 (%)
実施例1	0.37	65.5
実施例2	0.25	80.8
実施例3	0.005>	100
実施例4	0.12	96
比較例1	0.50	40.1
比較例2	1.00	10.2

(注) CML：無水マレイン酸

(発明の効果)

前記の実施例及び比較例に示すように、本発明の方法によれば、飽和ジカルボン酸、飽和ジカルボン酸無水物及び／又は飽和ジカルボン酸エステルをルテニウム系触媒の存在下液相で水素化することによりラク톤類を製造する際に、原料物質に対する不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン

酸無水物及び／又は不飽和ジカルボン酸エステルを0.4重量%以下とすることによって、触媒の活性の安定性を向上させることができ、その実用上の価値は大きい。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林

